

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

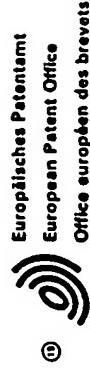
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

EP 1 052

10025 Out



0 186 052  
A1

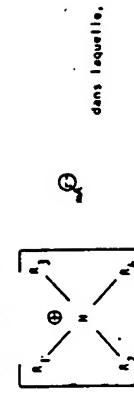
## DEMANDE DE BREVET EUROPÉEN

- (1) Numéro de dépôt: ES 115809  
 (1) Date de dépôt: 11.12.85  
 (2) Priorité: 12.12.84 FR 8419109  
 (3) Date de publication de la demande: 02.07.86 Bulletin 86/27  
 (4) Etats contractants désignés:  
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- (1) Int. Cl.: A 01 N 59/14  
 A 01 N 59/00, C 11 D 3/39  
 //A01N59/14,37/02,  
 (A01N59/00, 37:02)

- (1) Demandeur: INTEROX Société anonyme dite:  
 Rue du Prince Albert, 23  
 B-1050 Bruxelles(BE)  
 (2) Inventeur: Wakavens, René  
 Avenue des Neuf Provinces, 3  
 B-1080 Bruxelles(BE)  
 (2) Inventeur: Delplaqué-Janssen, Fransine  
 Imanshoorstraat 19  
 B-1150 Grimbergen(BE)  
 (1) Mandataire: Lederer, Franz, Dr. et al.  
 Patentanwalte Dr. Franz Lederer Dipl.-Ing. Reiner F.  
 Mauer-Rothau Lucil-Grahn-Strasse 22  
 D-8000 München 90(DE)

- (2) Procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène dans des bains de lavage ou de désinfection.  
 (2) Procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène dans des  
 bains de lavage et de désinfection mettant en œuvre un  
 activant de formule:



$R_1, R_2$  et  $R_3$  sont des groupes allyle ou aryle éventuellement substitués,  $R_4$  est un groupe aliphatique ou aryle substitué par au moins un groupement ester, m, r et n sont des nombres entiers et A $\oplus$  est un anion tel que m + r = n. L'activant peut être incorporé à une poudre à lessiver les textiles ou à récurer les surfaces dures.

EP 0 186 052 A1

CORPORATE HIGH PURITY CHEMICALS  
 MAY 3 1991

840 S. 52nd Street, Suite 100  
 St. Paul, Minnesota 55116

- 1 -

Procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène dans des bains de lavage ou de désinfection, compositions solides de lavage et de désinfection et utilisation de telles composition dans des bains pour le lavage ou la désinfection des textiles.

Cas INT.86/2

## INTEROX (Société Anonyme)

La présente invention concerne un procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène. Elle concerne plus particulièrement l'activation du peroxyde d'hydrogène ou des composés libérant du peroxyde d'hydrogène dans les bains de lavage et de désinfection pour en augmenter l'efficacité à basse température. Elle concerne aussi des compositions solides de lavage ou de désinfection contenant un composé capable de libérer du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse et un activateur du peroxyde d'hydrogène.

Les composés peroxydés sont utilisés depuis de nombreuses années dans les compositions de lavage ou de désinfection pour leur action blanchissante ou désinfectante résultant de leurs propriétés oxydantes. On les utilise habituellement sous la forme de persels de métaux alcalins tels que par exemple, les perborates de sodium tétrahydraté et monohydraté et le percarbonate de sodium.

Les persels libèrent dans le milieu aqueux de lavage du peroxyde d'hydrogène dont l'efficacité oxydante est maximale à des températures qui dépassent 80°C. Cependant, depuis plusieurs années, on assiste à un accroissement de l'usage des textiles synthétiques qu'il n'est généralement pas indiqué de soumettre à des températures de lavage supérieures à 60°C. D'autre part, l'accroissement important du coût de l'énergie a entraîné une tendance croissante pour le lavage à des températures plus basses allant de l'ambiance à 60°C au maximum.

Pour rendre le peroxyde d'hydrogène des bains aqueux de lavage ou de désinfection efficace à d'aussi basse température, il a été proposé d'ajouter aux bains des actifs capables de libérer un

- 2 -

Percide par perhydrolyse au moyen des ions perhydroxyles ( $\text{HOO}^-$ )

Bénrds par la dissociation du peroxyde d'hydrogène dans le bain.

A titre d'activants, on a notamment proposé les esters des acides carboxyliques (brevet US-A-2 448 252) (E.I. du PONT de S MEMOURS) à revendication 1: colonne 4 lignes 2 à 4; brevet US-A-2 955 905 (LEVER BROTHERS CO) à revendications 6 à 18, colonne 3 lignes 3 et 4 et colonne 4 lignes 14 à 21 a).

On a aussi proposé les composés d'ammonium quaternaire comprenant les groupements ester phénoxy (brevet GB-B-1 382 594 (UNILEVER LIMITED)).

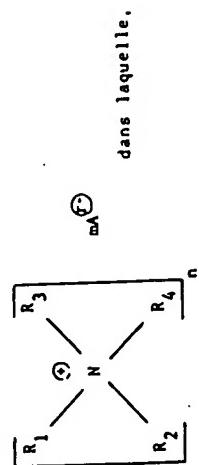
Ces derniers activants présentent la particularité que le percide générée par la réaction de perhydrolyse est adsorbé sur la surface des fibres, ce qui risque lorsqu'ils sont employés dans des compositions de lavage du linge de donner lieu à des phénomènes de dégradation localisée du textile ainsi qu'à un blanchiment non uniforme des fibres voire même dans certains cas à une dégradation partielle et irrégulière des colorants imprégnés dans les fibres.

L'invention remédie à ces inconvénients en fournissant un procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène dans des bains aqueux,

qui présente une grande efficacité, sans nuire aux propriétés des fibres ou des textiles mis en contact avec ces bains.

L'invention concerne à cet effet un procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène dans les bains de lavage et de désinfection par incorporation au bain d'un activateur du peroxyde d'hydrogène;

selon l'invention l'activateur est sélectionné parmi les composés d'ammonium quaternaire de formule générale :



dans laquelle,

Par anion inorganique ou organique on entend tout anion

provenant d'un acide inorganique ou organique tel que les anions chlorure, bromure, iodure, fluorure, sulfate, hydrogénosulfate, carbonate, bicarbonate, phosphate, monohydrogénophosphate, dihydrogénophosphate, pyrophosphate, métaphosphate, thiosulfate, nitrate,

- 3 -

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent des groupes alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle éventuellement substitués,  $R_4$  représente un groupe alkyle, alkylaryle ou arylalkyle substitué par au moins un groupement ester,  $\text{A}^{\oplus}$  représente un anion organique ou inorganique,  $n$  et  $r$  sont des nombres entiers et  $m$  est un nombre entier valant 1, 2 ou 3 et tel que le produit  $m \times r = n$ .

Selon l'invention, dans la formule générale précitée, les groupes alkyle sont toutes chaînes aliphatiques ramifiées ou non, tous radicaux cycloalkyles ou toutes chaînes aliphatiques substituées par un radical cycloalkyle éventuellement substitué tel que les chaînes droites ou ramifiées de 1 à 20 atomes de carbone comme les groupes méthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 1-éthylnonylpropyle, 1,1-diméthylpropyle, 2,2-diéthylpropyle, n-hexyle et ses isomères ramifiés, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodecyle et leurs isomères ramifiés, les groupes cyclopropyle, cyclopentyle et cyclohexyle et les groupes cités comportant une ou plusieurs insaturations.

Les groupes aryle sont tout dérivé aromatique mono ou polycyclique éventuellement substitué tel que les groupes phényle, 2,3-xylyle, 2,4-xylyle, 2,5-xylyle, 2-tolyle, 3-tolyle, 4-tolyle, mésityle, o-cuényle, m-cuényle, p-cuényle, 1-naphthyle, 2-naphthyle, 1-enthryle, 2-enthryle, 1-phenantryle, 2-phenantryle, 2-chrysyle et 2-pyrrole.

Les groupes alkylaryle sont tout groupe aryle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle saturés ou insaturés tel que les groupes alkylbenzyle, alkynaphthyle et alkylanthryle.

Les groupes arylalkyle sont tous groupes alkyle substitués par un ou plusieurs groupes aryle tels que les groupes benzyle, phényle et triptyle.

Par anion inorganique ou organique on entend tout anion provenant d'un acide inorganique ou organique tel que les anions chlorure, bromure, iodure, fluorure, sulfate, hydrogénosulfate, carbonate, bicarbonate, phosphate, monohydrogénophosphate, dihydrogénophosphate, pyrophosphate, métaphosphate, thiosulfate, nitrate,

35

méthosulfate, dodécylsulfate, dodécylbenzènesulfonate, phosphonate, méthylphosphonate, méthanedisulfonate, méthylsulfonate, éthanésulfonate, 1,2-éthanedisulfonate.

Selon l'invention, le-groupe R<sub>4</sub> est substitué par au moins un groupement ester. Celui-ci peut dériver de tout acide mono ou polycarboxylique tel que les acides acétique, propionique, butanoïque, octanoïque, nonanoïque et décanoïques. Les groupes dans lesquels les groupements ester alphatique sont à chaîne droite ou ramifiée comprenant de 8 à 10 atomes de carbone conviennent bien.

On préfère les composés dans lesquels le groupe R<sub>4</sub> est substitué par au moins deux groupements esters, tel que, par exemple, le chlorure de triméthyl-(2,3-diacétoxypropyl)-ammonium.

Les groupes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> peuvent être des groupes non substitués ou des groupes substitués par des groupements fonctionnels organiques tels que les groupements alcool, carbonyle, carboxyle, amine, amide, nitrile, éther ou ester.

Des composés préférés dans l'exécution du procédé selon l'invention sont ceux dans lesquels l'un au moins des groupes R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, de préférence chacun de ces groupes est substitué par au moins un groupement défini plus haut. Parmi ces composés, on peut noter dans lesquels l'un au moins des groupements ester acétique, tel que, par exemple, -diacétoxypropyl)-ammonium.

Ces avantages dans la mise en sont les seuls de trialkyl-, elis d'alkyl-tris(2-acétoxy-2,3-diacétoxypropyl)-ammonium, nium et les sels de -ammonium. Des exemples

d'invention sont le méthylbenzènesulfonate de méthyl-tris(2-acétoxyethyl)-ammonium. Le dodécylsulfonate

de méthyl-tris(2-acétoxyethyl)-ammonium.

ammonium et le chlorure de tris(2-acétoxyethyl)-(2,3-diacétoxypropyl)ammonium.

Dans le procédé selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène peut être incorporé tel quel au bain de lavage, ou formé in situ dans le bain, par dissolution, dans celui-ci, d'un composé capable de générer du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse. Ce composé peut être choisi parmi les peroxydes métalliques notamment, les peroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux (par exemple le peroxyde de sodium) et les persels inorganiques tels que les préférés sont les perborates et les percarbonates. Les persels

Dans le procédé selon l'invention, la quantité d'activant mis en œuvre doit être suffisante pour réagir avec une quantité substan- tielle des ions perhydroxyles du bain. La quantité optimum d'activant dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la température de lavage, le nombre de groupements ester par mole d'activant et la cinétique de la perhydrolyse de l'activant. On utilise généralement des quantités d'au moins 0,05 mole par atome-gramme d'oxygène actif du bain. Des quantités préférées sont celles comprises entre 0,25 et 1,5 mole d'activant par atome-gramme d'oxygène actif.

La température du bain doit être inférieure à son point d'ébullition. Elle est de préférence inférieure à 75°C; les températures comprises entre 15 et 60°C étant spécialement avan-

25 L'invention concerne aussi des compositions solides de lavage ou de désinfection comprenant un composé susceptible de libérer du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse et un activant conforme à celui utilisé dans le procédé selon l'invention.

Dans les compositions selon l'invention, le composé capable de libérer du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse peut être tout composé solide hydro soluble, qui est normalement stable aux tempé- ratures normales de stockage et de manipulation des compositions et qui libre du peroxyde d'hydrogène lorsqu'il est dissous dans de l'eau. Il peut par exemple être choisi parmi les peroxydes métal- liques décrits plus haut.

Les compositions selon l'invention sont généralement à l'état de poudres. Elles peuvent convenir pour divers usages tels que le lavage des textiles industriels ou ménagers, le blanchiment des textiles, le récurage des surfaces dures, la désinfection du linége. 5 Leur teneur en composé capable de libérer du peroxyde d'hydrogène dépend du type d'application à laquelle elles sont destinées. Dans le cas de poudres à lessiver ou à récurer, cette teneur peut varier par exemple entre 2 et 50 % en poids de la composition, de préférence entre 8 et 30 %. Dans le cas de poudres à blanchir elle peut être comprise entre 40 et 99 % du poids de la composition, de préférence 10 entre 60 et 95 % de ce poids.

Les compositions solides selon l'invention peuvent contenir généralement, outre le composé soluble de l'acide poly-alpha-hydroxyacrylique, l'activant, des substances tensio-actives, des builders de détérgence et d'autres additifs communément employés 15 dans les formulations détergentes.

On peut utiliser des substances tensio-actives, anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères compatibles avec les actifs utilisés. Des exemples de substances tensio-actives sont 20 les alkylbenzenesulfonates, les alpha-oléfines sulfonates, les sulfates d'alcool et d'alcool éthoxylé, les polyoxyéthylenes, les alcools éthoxylés, les esters de polyéthylène glycol les oxydes d'amine, les allylétionylates d'amine, les sels d'ammonium quaternaire et les dérivés amphoterés de l'imidazolinium. D'autres 25 exemples de substances tensio-actives sont donnés dans le traité KIRK-OTTERER Encyclopedia of Chemical Technology 1<sup>e</sup> édition, volume 22 : "Sulfonation and Sulfation to Thorium and Thorium Compounds" 1983, JOHN WILEY AND SONS, Inc., New-York, pages 332 à 432 ▶ Surfactants, pages 332 à 387 "

30 Les builders de détergence sont choisis parmi les substances qui augmentent l'effet détensif des tensio-actifs telles que les phosphates inorganiques traditionnellement utilisés pour leurs propriétés séquestrantes des ions métalliques et pour leurs propriétés dispersantes des particules de saillances dans la liqueur 35 de lavage. Des exemples de phosphates le plus souvent employés sont

le tripolyphosphate pentasodique, le pyrophosphate tétrasodique, l'orthophosphate trisodique, l'hexamétaphosphate de sodium et les polymétaphosphates de sodium. D'autres sels inorganiques peuvent aussi être utilisés seuls ou en combinaison avec des phosphates à savoir le carbonate et le bicarbonate de sodium, les silicates de sodium et le borax.

D'autres exemples de builders utilisables dans les compositions selon l'invention sont les aminoacarboxylates comme le nitrito-triacétate trisodique et l'éthylénediaminetétracétate tétrasodique, 10 les zéolithes, les aminophosphonates, les polyacrylates tels que les acides polyacryliques. Parmi ces derniers, les polyhydroxycrylates donnent de bons résultats. Des composés préférés sont le sel de sodium et la polylactone de l'acide poly-alpha-hydroxyacrylique. D'autres additifs peuvent aussi être incorporés aux compositions 15 solides selon l'invention en fonction du domaine d'application auquel elles sont destinées. Parmi ces additifs, on peut mentionner les azurants optiques, les agents anti-mousse et régulateurs de mousse, les enzymes, les agents anti-redéposition, les inhibiteurs de corrosion, les parfums, les colorants, les agents régulateurs de pH et les matières de charge.

Des azurants optiques utilisables sont par exemple les agents fluorescents dérivés du stibine, comme les histriozinylstibines et 20 les mono et bis(azol-2-y)stibines.

Des exemples d'agents anti-mousse et régulateurs de mousse 25 sont les silicones et particulièrement les cires micro-crystallines et les silicones auto-émulsionnents tels que les copolymères siloxane-glycol. D'autres agents régulateurs de mousse convenient bien sont les savons d'acides gras, les mélanges de savons et tensio-actifs non-ioniques et les esters d'alkyl phosphate tel que les phosphates de mono stéaryl, de di et de tristéaryl et les phosphates d'oléyle.

Les enzymes pouvant être introduites dans les compositions 30 selon l'invention ont pour fonction de faciliter l'enlèvement de taches à base de sang et de protéines. Elles sont généralement choisies dans la classe des protéases.

Les agents anti-redéposition servent à exercer une action de mise en suspension des particules de saissaure dans le bain de lavage et partant, évitent qu'elles n'adherent se fixer sur les plages non souillées de la matière à laver. Des exemples d'agents anti-redéposition sont la carboxyméthylcellulose de sodium et les autres alkylcellulosiques telles que la méthylcellulose, l'hydroxybutylique et l'hydroxypropylcellulose. D'autres produits tels que la polyvinylpyrrolidone et l'alcool polyvinyle peuvent aussi être employés.

- 10 Les inhibiteurs de corrosion ont pour fonction de réduire substantiellement la dégradation des matériaux en contact avec les bains de lavage. Ils sont choisis parmi les composés inorganiques ou organiques. Des exemples de ceux-ci sont les polyphosphates, les silicates ou les borates, les acides benzoliques éventuellement substitués et l'acide benzène sulfonique.
- 15 Les compositions selon l'invention peuvent éventuellement contenir aussi des colorants dont la fonction est de mettre en évidence ou de contrôler la présence de certains de ses constituants. Des exemples de colorants utilisables sont ceux admis par la "Food and Drug Association" aux Etats-Unis, dans la catégorie "Drugs and Cosmetics", tels que, par exemple, les colorants nitros (Jaune N°7), aziniques (Rouge N°17), anthraquinoniques (Violet N°2 et Vert N°5 et 6) et dérivés de l'indigo (Bleu N°2 et 6).
- 20 Les parfums servent à conférer une odeur agréable et stable aux compositions de lavage, aux bains de lavage et aux textiles traités. Ils doivent en général présenter une bonne stabilité chimique vis-à-vis des autres constituants des compositions et ne donner lieu qu'à une faible diffusion à travers l'emballage. Comme exemples, on peut citer le lyratol, le tétrahydrocitrat et le dihydro-myrcénol.
- 25 Les agents régulateurs de pH comprennent des agents alcalins et des mélanges tampon comme les carbonates, bicarbonates phosphates et silicates des métaux alcalins.
- 30 Les matières de charge sont généralement des sels inorganiques inertes; les plus courantes sont le sulfate de sodium et le chlorure de sodium. Le sulfate de sodium est habituellement préféré.

L'invention concerne aussi l'utilisation des compositions selon l'invention dans des bains pour le lavage, le blanchiment et la désinfection de textiles. Dans cette utilisation, les compositions, selon l'invention doivent être mises en œuvre en quantité réglée pour assurer un traitement efficace et économique des textiles. On choisit par exemple des teneurs allant de 0,5 à 10 g/l de bain de lavage et, de préférence 0,7 à 5 g/l.

5 La durée du traitement de lavage, blanchiment ou désinfection peut généralement être inférieure à 90 min.; elle est de préférence comprise entre 4 et 60 min.

10 Les exemples qui suivent sont fournis pour illustrer l'invention.

15 Les exemples concernent les activateurs suivants, qui sont conformes à ceux mis en œuvre dans le procédé et les compositions selon l'invention.

20 TMAEACl : chlorure de triméthyl-(2-acétoxyethyl)-ammonium;  
THAPACl : chlorure de triméthyl-(2-acétoxypropyl)-ammonium;  
HTAEAMS : méthosulfate de méthyl-tris (2-acétoxyéthyl)-ammonium;

25 HTAEADS : dodécylsulfate de méthyl-tris (2-acétoxyéthyl)-ammonium;  
TMAEDRS : dodécylsulfate de méthyl-tris (2-acétoxyéthyl)-ammonium;  
MIALACl : chlorure de triméthyl-tris (2-acétoxyéthyl)-ammonium;

30 TAEABr : bromure de tétrakis (2-acétoxyéthyl)-ammonium;  
TMDAPACl : chlorure de triméthyl-(2,3-di-acétoxypropyl)-ammonium;  
25 TEDAPACl : chlorure de triéthyl-(2,3-di-acétoxypropyl)-ammonium;  
TAEDAPCl : chlorure de (2,3-di-acétoxypropyl)-tris (2-acétoxyéthyl)-ammonium;

35 BTDAFACl : chlorure de n-butyl-tris(2,3-di-acétoxypropyl)-ammonium;

Première série d'exemples

30 Les exemples 1 à 13 qui vont suivre concernent des essais au cours duquel on a mesuré l'aptitude des activateurs précités à générer des peracides dans des bains aqueux. A cet effet, on a procédé de la manière suivante.

Dans un des compartiments d'une machine à laver de laboratoire

35 de marque TERGOTOMETER fabriquée par U.S. Testing Co (Hoboken,

- 10 -

Neu-York, USA), on a introduit 1 litre d'eau déminéralisée à 40°C.

On a réglé le thermostat de la machine à 40°C et la vitesse d'agitation à 90 tourn/min. On a ensuite introduit immédiatement après avoir enclenché un chronomètre, 5 g d'une poudre à lessiver standardisée par la Commission Electrotechnique Internationale (CEI), composée de :

	R/100 g
Sel de sodium d'alkylbenzenesulfonate linéaire (longueur moyenne de la chaîne alkyle : 11,5 carbones)	8,00
Alcool de suif éthoxyisé (14 unités oxyde d'éthylène)	2,87
10 Savon de sodium (chaîne en C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub> : 13 à 26 %, chaîne en C <sub>18</sub> -C <sub>22</sub> : 74 à 87 %)	3,50
Tripolyphosphate de sodium	43,75
Silicate de sodium (rapport SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 3,3)	7,50
Silicate de magnésium	1,88
15 Carboxyméthylcellulose	1,25
Ethylénediaminetétracétate de sodium	0,25
Azurant optique pour coton (de type stilbénique)	0,25
Sulfate de sodium	21,00
Eau	9,75

	N°	Activant	mol peracide/mol activant	mol peracide/g activant
1	TRAEC1	0,47	2,59	
2	TRAPAC1	0,22	1,21	
3	MTEAMS	1,40	3,49	
4	MTEADS	1,40	2,51	
5	MTAEDBS	1,40	2,27	
6	MTEAC1	1,40	4,30	
7	TAEABr	1,60	3,62	
8	TDAPAC1	1,00	3,94	
9	TEDAPAC1	0,82	2,77	
10	TAEDAPC1	2,50	5,32	
11	BTDAPAC1	1,90	3,25	

20 Après 30 s d'agitation on a introduit simultanément 1 g de borate de sodium tétrahydrate (6,5 mmol) et 1,3 mmol d'activant (20 % de la quantité de perborate) et on a ajusté si nécessaire le pH à 10 au moyen d'une solution de soude caustique 2N.

On a prélevé ensuite, à intervalles réguliers, des échantillons 25 d'environ 50 ml de solution pour le dosage du peracide formé.

Chacun de ces échantillons a été introduit immédiatement après son prélèvement, dans un erlenmeyer de 250 ml préalablement taré contenant de la glace déminéralisée pilée et 10 ml d'un tampon acétique constitué de 12 % en volume d'acide acétique glacial, 38 % d'eau déminéralisée et 50 % d'une solution de soude caustique 2N.

La différence de poids de l'erlenmeyer après introduction de l'échantillon fournit le poids de celui-ci. Après avoir agité le

- 11 -

contenu de l'erlenmeyer et s'être assuré que la température de la solution est inférieure à 5°C on a ajouté 10 ml d'une solution N d'iode de potassium. On a titré ensuite jusqu'à décoloration de la solution et le plus rapidement possible l'iode libéré par le peracide au moyen d'une solution 0,02 N de thiosulfate de sodium. L'échantillon qui contient le plus de peracide est choisi pour fournir le résultat du test de perhydrolyse. Ce dernier est exprimé en mol peracide/mol activant et en mol peracide/g activant.

Les résultats des essais ont été consignés au tableau 1. Ils illustrent la capacité de génération de peracide dans le milieu et 10 les conditions de lavage par les divers activateurs citées plus haut.

Tableau 1

	Exemple N°	Activant	mol peracide/mol activant	mol peracide/g activant
1	TRAEC1	0,47	2,59	
2	TRAPAC1	0,22	1,21	
3	MTEAMS	1,40	3,49	
4	MTEADS	1,40	2,51	
5	MTAEDBS	1,40	2,27	
6	MTEAC1	1,40	4,30	
7	TAEABr	1,60	3,62	
8	TDAPAC1	1,00	3,94	
9	TEDAPAC1	0,82	2,77	
10	TAEDAPC1	2,50	5,32	
11	BTDAPAC1	1,90	3,25	

## Deuxième série d'exemples

Les exemples 14 et 15 qui vont suivre concernent des essais destinés à mesurer la cinétique de la génération de peracide dans des bains de lavage contenant des compositions de lavage conformes 15 à l'invention. Les essais ont été réalisés dans la machine de laboratoire TERGOTOMETER comme pour les exemples 1 à 13 et avec la même poudre à lessiver CEI. L'eau employée était 20°C hydrol-

- 12 -

métriques françaises de dureté. La composition du bain a été :

Poudre CEI 5g/l  
Perborate de sodium tétrahydraté 18/1  
TMDAPACl cristallisé avec 0,5 H<sub>2</sub>O 0,3418/g/1

L'activant TMDAPACl a été mis en oeuvre en quantité réglée pour activer 20 % du perborate de sodium présent et on a mesuré l'évolution dans le temps de la concentration du bain en acide peracétique ainsi que du pH par prélevements de parties aliquotes et détermination de la teneur en CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>H.

Exemple 14

Dans cet exemple, on a mis en oeuvre un bain de lavage exempt de salissures, on a maintenu sa température à 40°C et on a ajusté son pH à environ 10, au moyen d'une solution 2N d'hydroxyde de sodium.

Les résultats ont été portés au Tableau II. Ils montrent que l'activation du perborate par le TMDAPACl donne lieu à une génération rapide d'acide peracétique dans le milieu de lavage.

Tableau II

Durée (min.)	CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> H (mmol/l)	pH
0	0	10,0
5	1,2	9,8
10	1,3	9,7
15	1,25	9,7

Exemple 15

On a répété l'essai de l'exemple 14, avec un bain dont le pH a été ajusté à environ 9. Les résultats sont repris au Tableau III.

Le taux de salissure éliminée par lavage a été calculé à partir des mesures de réflectance au moyen de la formule suivante :  

$$SE = \frac{R_t - R_l}{R_0 - R_t} \times 100 \quad \text{où :}$$

SE : taux de salissure éliminée, en %

R1 : réflectance du tissu après lavage

Rt : réflectance du tissu taché avant lavage

Ro : réflectance du tissu non taché

**Exemples 16 et 17 (échantillons à l'invention)**

On a mis en œuvre le même bain de lavage qu'à l'exemple 14 et la température de lavage a été fixée à 40°C (exemple 16) et 60°C (exemple 17).

Les essais de lavage ont duré 20 minutes et se sont déroulés 10 selon le mode opératoire suivant :

- au temps 0, introduction de la poudre CEI dans l'eau préchauffée à la température de l'essai;
- après 30 s, introduction du perborate et de l'activant;
- de 30 à 60 s, ajustement du pH à 10;
- après 60 s, introduction des éprouvettes de tissus tachés;
- après 21 min, enlèvement des éprouvettes de tissus, rinçage à l'eau froide de même dureté suivi d'un essorage et d'un séchage à l'air ambiant.

Les résultats obtenus ont été repris au Tableau IV.

Tableau IV

Exemple N°	Température °C	Activant	Efficacité (SE, %)		
			Thé	Vin rouge	myrtilles
16	40	TMDAPAC1	36	25	51
17	60	TMDAPAC1	28	28	66

**Exemples 18 et 19 (échantillons de référence)**

On a répété les essais des exemples 16 et 17, en omettant d'introduire l'activant (TMDAPAC1) dans le bain. Les résultats des essais sont repris au Tableau V.

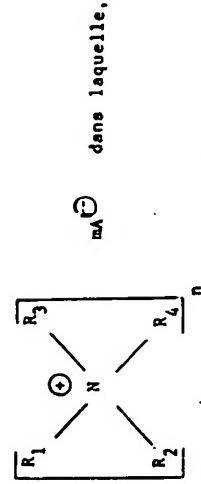
Tableau V

Exemple N°	Température °C	Activant	Efficacité (SE, %)		
			Thé	Vin rouge	myrtilles
18	40	néant	18	16	41
19	60	néant	24	19	61

Une comparaison des résultats des exemples 16 et 17 avec ceux des exemples 18 et 19 montrent l'avantage considérable apporté par l'activant sélectionné tant à 60°C qu'à 40°C.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé d'activation du peroxyde d'hydrogène dans les bains de lavage et de désinfection selon lequel on incorpore au bain un activant du peroxyde d'hydrogène caractérisé en ce qu'on sélectionne l'activant parmi les composés d'ammonium quaternaire de formule générale :



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent des groupes alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle éventuellement substitués;  
R<sub>4</sub> représente un groupe alkyle, aryle, alkylaryle ou aryl-alkyle substitué par au moins un groupement ester;  
A<sup>(C)</sup> représente un anion organique ou inorganique ;  
n et r sont des nombres entiers ;  
m est un nombre entier valant 1, 2 ou 3 et tel que le produit m x r = n.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le groupe R<sub>4</sub> est substitué par au moins deux groupements ester.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'un au moins des groupes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> est substitué par au moins un groupement ester.

4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que les trois groupes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont substitués chacun par au moins un groupement ester.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les groupements ester sont des groupements acétoxy.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les groupements ester sont sélectionnés parmi les groupements ester aliphatique à chaîne droite ou ramifiée comprenant 8 à 10 atomes de carbone.

7 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'activant est sélectionné parmi les sels de trialkyl-(2,3-diacetoxy-propyl)-ammonium, les sels d'alkyl-tris(2-acétoxyethyl)-ammonium, les sels d'alkyl-tris(2,3-diacétoxypropyl)-ammonium, les sels de tétrakis(2-acétoxyethyl)-ammonium et les sels de (2,3-diacetoxy-propyl)-tris(2-acétoxyethyl)-ammonium.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est générée in situ dans le bain de lavage par la mise en solution d'un persel.

9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le persel est sélectionné parmi les perborates et les percarbonates des métaux alcalins.

10 - Compositions solides de lavage ou de désinfection comprenant un composé susceptible de générer du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse caractérisées en ce qu'elles contiennent un activant conforme à celui utilisé dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11 - Utilisation des compositions selon la revendication 10 dans des bains pour le lavage et la désinfection de textiles et de surfaces dures.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Référence commerciale	Classification DERAMCO (en Cl.)
Catégorie	Description du document avec indication en cas de demande des parties demandées		
D, A	CB-A-1 382 594 (UNILEVER) * Page 1, ligne 13 - page 2. ligne 15 *	1,8-11	A 01 N 59/14 A 01 N 59/00 C 11 D 3/39
A	FR-A-2 353 634 (PROD. CHIM. UGINE KUHLMANN) * En entier *	1,3-11	(A 01 N 59/14 A 01 N 37/02)
A	ER-A-2 256 279 (HOECHST) * Revendications *	1,10, 11	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, n°. 11, 14 mars 1983, page 180, résumé no. 84788x, Columbus, Ohio, US; M. RUCKA et al.: "New biocides for cooling water treatment. I. Selected quaternary ammonium salts" & ENVIRON. PROT. ENG. 1980 (PUB. 1981), 6(4), 455-64	1,11	
	-----		
			DOMAINE COMMUN RECHERCHE (en Cl.)
			A 01 N C 11 D

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche Date de la recherche  
LA HAYE 19-03-1986

FLETCHER A.S.

<input checked="" type="checkbox"/> Document pertinente à la demande	<input type="checkbox"/> Document de base intérieur mais public à la date de dépôt de la demande
<input checked="" type="checkbox"/> Particulièrement pertinent à la demande	<input type="checkbox"/> Document de base intérieur mais public à la date de dépôt de la demande
<input checked="" type="checkbox"/> Particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	<input type="checkbox"/> Document de base intérieur mais public à la date de dépôt de la demande
<input checked="" type="checkbox"/> Autre plan tactologique	<input type="checkbox"/> Document de base intérieur mais public à la date de dépôt de la demande
<input checked="" type="checkbox"/> Diversification thématique	<input type="checkbox"/> Document de base intérieur mais public à la date de dépôt de la demande
<input checked="" type="checkbox"/> Document initiatique	<input type="checkbox"/> Document de base intérieur mais public à la date de dépôt de la demande

4 membre de la même famille documentaire correspondant